

PCT/JP 99/02847

002 28.05.99

JP99/02847

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 JUL 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 2月22日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第042739号

出願人
Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

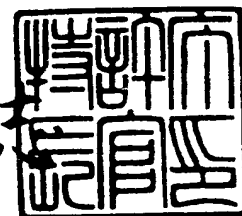
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建



出証番号 出証特平11-3043099

【書類名】 特許願

【整理番号】 994012

【提出日】 平成11年 2月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 21/08
B32B 27/36
A01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0

【氏名】 清水 邦雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市浜寺南町 3 丁 4 - 1

【氏名】 大東 照政

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性積層フィルム及び農業用生分解性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 生分解性樹脂層（１）に該生分解性樹脂層（１）と異なる種類の生分解性樹脂層（２）が積層されてなり、層の合計が２以上である生分解性積層フィルム。

【請求項 2】 生分解性樹脂層（１）の両側に生分解性樹脂層（２）が積層されてなる請求項 1 に記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 3】 生分解性樹脂層（１）の片側に該生分解性樹脂層（１）と異なる種類の生分解性樹脂層（２）が積層され、生分解性樹脂層（１）の他の側に該生分解性樹脂層（１）及び該生分解性樹脂層（２）と異なる種類の生分解性樹脂層（３）が積層されてなり、層の合計が３以上である生分解性積層フィルム。

【請求項 4】 生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）、又は生分解性樹脂層（３）が、脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド及びポリアミドエステルからなる群から選ばれた１以上の樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 5】 ラクトン樹脂が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの２種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である請求項 4 に記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 6】 脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル樹脂、又はポリヒドロキシカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 4 に記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 7】 生分解性樹脂層（１）が、ポリカプロラクトンからなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 8】 生分解性樹脂層（2）及び／又は生分解性樹脂層（3）が、ポリ乳酸系ポリエステル、ポリグリコール酸系ポリエステル、コハク酸・1，4-ブタンジオールポリエステル、コハク酸・エチレングリコールポリエステル、コハク酸／アジピン酸・1，4-ブタンジオールコポリエステル、及びこれらのイソシアネート変性ポリエステルからなる群から選ばれた1以上の樹脂からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 9】 生分解性樹脂が、可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、自動酸化剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、耐水化剤、抗菌剤、防臭剤、脱臭剤、除草剤、充填材、増量剤、着色剤、架橋剤、又はこれらの混合物からなる樹脂添加剤を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 10】 各生分解性樹脂層が共押出しされてなる請求項1～9のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 11】 一軸又は二軸延伸されてなる請求項10に記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 12】 生分解性積層フィルムの引裂強度が、同じ厚みで比較して、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）、及び生分解性樹脂層（3）の各単層フィルムのいずれよりも高いことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

【請求項 13】 請求項12に記載の生分解性積層フィルムからなる農業用生分解性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも2種類の異なる生分解性樹脂層が積層されてなる生分解性積層フィルム、及びそれを使用した農業用生分解性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、汎用性樹脂を使用した多層フィルムは種々の分野で使用されており、ま

た最近では生分解性樹脂製のフィルムが上市されている。

ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壤中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、又は温度、湿度、光等の自然条件により、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0003】

生分解性樹脂としては、物性や生分解性を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH（エチレン-ビニルアルコール共重合体）系樹脂、EVOH系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物も知られている。これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等各種の形状に成形されて実用に供されているが、生分解性フィルムとして要求される物性、特に引裂強度の向上、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、フィルム等の製造時に要求される成形性、積層性等の諸点においてバランスの採れた、優れたものは未だ提案されていない。

特開平 8-188706 号公報には、生分解性樹脂であるポリカプロラクトン（以下、PCLと略称することがある）80～100重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂20～0重量%との混合物100重量部に対して滑剤0.3～0.8重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックフィルム製フィルムが開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、フィルムを量産することは困難であるばかりか、該フィルムは生ゴミと共にコンポスト化装置に投入してもフィルムの生化学的分解に100日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

また、ポリ乳酸製のフィルム、ポリコハク酸・エチレングリコールポリエステル製のフィルム、ポリカプロラクトン製のフィルム等がそれぞれ市販されているが、それらのフィルムの引裂強度は十分ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、このような技術的背景の下に、生分解性に優れ、フィルム自体の成形性が良好で、層間の接着強度（積層性）が強く、得られた積層フィルムの引裂強度が向上した生分解性積層フィルム及びそれを使用した農業用生分解性フィルムを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者はかかる目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、例えばポリカプロラクトン樹脂層の両側にポリブチレンサクシネート樹脂層からなる積層フィルムを共押出により製造することにより、積層フィルムと同じ厚みのポリカプロラクトン樹脂のみからなる単層フィルム、及びポリブチレンサクシネート樹脂のみからなる単層フィルムのいずれよりも、引裂強度が向上し、積層性がよく、また生分解性がよい積層フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明の第1は、生分解性樹脂層（1）に該生分解性樹脂層（1）と異なる種類の生分解性樹脂層（2）が積層されてなり、層の合計が2以上である生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第2は、生分解性樹脂層（1）の両側に生分解性樹脂層（2）が積層されてなる本発明の第1に記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第3は、生分解性樹脂層（1）の片側に該生分解性樹脂層（1）と異なる種類の生分解性樹脂層（2）が積層され、生分解性樹脂層（1）の他の側に該生分解性樹脂層（1）及び該生分解性樹脂層（2）と異なる種類の生分解性樹脂層（3）が積層されてなり、層の合計が3以上である生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第4は、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）、又は生分解性樹脂層（3）が、脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド及びポリアミドエステルからなる群から選ばれた1以上の樹脂からなることを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第5は、ラクトン樹脂が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である本発明の第4に記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第6は、脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル樹脂、又はポリヒドロキシカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル樹脂であることを特徴とする本発明の第4に記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第7は、生分解性樹脂層(1)が、ポリカプロラクトンからなることを特徴とする本発明の第1~3のいずれかに記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第8は、生分解性樹脂層(2)及び/又は生分解性樹脂層(3)が、ポリ乳酸系ポリエステル、ポリグリコール酸系ポリエステル、コハク酸・1, 4-ブタンジオールポリエステル、コハク酸・エチレングリコールポリエステル、コハク酸/アジピン酸・1, 4-ブタンジオールコポリエステル、及びこれらのイソシアネート変性ポリエステルからなる群から選ばれた1以上の樹脂からなることを特徴とする本発明の第1~3のいずれかに記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第9は、生分解性樹脂が、可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、自動酸化剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、耐水化剤、抗菌剤、防臭剤、脱臭剤、除草剤、充填材、増量剤、着色剤、架橋剤、又はこれらの混合物からなる樹脂添加剤を含むことを特徴とする本発明の第1~8のいずれかに記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第10は、各生分解性樹脂層が共押出しされてなる本発明の第1~9のいずれかに記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第11は、一軸又は二軸延伸されてなる本発明の第10に記載の生分

解性積層フィルムを提供する。

本発明の第 1 2 は、生分解性積層フィルムの引裂強度が、同じ厚みで比較して、生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）、及び生分解性樹脂層（３）の各単層フィルムのいずれよりも高いことを特徴とする本発明の第 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第 1 3 は、本発明の第 1 2 に記載の生分解性積層フィルムからなる農業用生分解性フィルムを提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の生分解性積層フィルムは、少なくとも生分解性樹脂層（１）及び該生分解性樹脂層（１）と異なる種類の生分解性樹脂層（２）が積層されてなる。

従って、生分解性樹脂層（１）及び生分解性樹脂層（２）が交互に多数積層されてなる積層フィルムも含まれる。生分解性樹脂層（１）及び生分解性樹脂層（２）は内層に設けられても、外層に設けられても構わない。好ましい例としては生分解性樹脂層（１）と生分解性樹脂層（２）が積層されたもの又は生分解性樹脂層（１）の両側に生分解性樹脂層（２）が積層されたものが挙げられる。

また、本発明の生分解性積層フィルムは、少なくとも生分解性樹脂層（１）の片側に該生分解性樹脂層（１）と異なる種類の生分解性樹脂層（２）が積層され、生分解性樹脂層（１）の他の側に該生分解性樹脂層（１）及び該生分解性樹脂層（２）と異なる種類の生分解性樹脂層（３）が積層されてなる。

したがって、生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）及び生分解性樹脂層（３）が、互いに相隣る種類が異なるように多数積層されてなる積層フィルムも含まれる。生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）及び生分解性樹脂層（３）の積層の順番には特に制限はなく、またそれぞれの層はいずれも内層に設けられても、外層に設けられても構わない。好ましい例としては生分解性樹脂層（１）の片側に生分解性樹脂層（２）が、生分解性樹脂層（１）の他の側に生分解性樹脂層（３）が積層されたものが挙げられる。

【 0 0 0 8 】

本発明において、生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）、又は生分解

性樹脂層(3)を構成する生分解性樹脂としては、脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリアミドエステル等、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0009】

以下、上記の樹脂について説明する。

脂肪族ポリエステル樹脂としては、低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステル、コポリエステル等；ポリグリコール酸及びそのコポリマー（ポリグリコール酸系ポリエステルという。）、ポリ乳酸、ポリ乳酸コポリマー（ポリ乳酸系ポリエステルという。）等のヒドロキシカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸の環状ダイマーを重合して得られたポリマー、コポリマー等が挙げられる。

低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステルとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等の炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、例えば、コハク酸、アジピン酸等の炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルが挙げられる。

ジオール含有量は、20~70重量%であり、かつ脂肪族ジカルボン酸含有量30~80重量%のものが用いられる。

上記脂肪族ポリエステル樹脂としては、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。

上記脂肪族ポリエステル樹脂は、化学合成されたものであっても、微生物の生産するものであってもよい。

上記の内の分子量が低い脂肪族ポリエステル樹脂をヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネートと反応させて、分子量を大きくしたものを使用することもできる。

【0010】

上記で使用できるイソシアネートとしては、ジイソシアネート及び/又は3官能以上のポリイソシアネートが使用される。

ジイソシアネートとしてはヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、又はこれらの混合物が例示され、3官能以上のポリイソシアネート(f)としてはトリフェニルメタントリイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル $\{OCN-(CH_2)_4-CH(-NCO)-COOCH_3\}$ 、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、上記ジイソシアネートと多価アルコールとの付加体、上記ジイソシアネートの3量体、又はこれらの混合物が例示される。

特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート等が脂肪族及び脂環族のイソシアネートがポリエステル樹脂の着色防止の面からも適している。

変性前の直鎖型脂肪族ポリエステルの数平均分子量としては、1, 000~50, 000、好ましくは5, 000以上、更に好ましくは10, 000以上の範囲である。

変性により得られた脂肪族ポリエステル樹脂の数平均分子量としては、10, 000~500, 000、好ましくは50, 000以上、更に好ましくは100, 000以上の範囲である。

【0011】

市販のジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとしては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート/アジペート等の生分解性のポリエステル樹脂、例えば、ビオノーレ#1000シリーズ、#3000シリーズ、#6000シリーズ（昭和高分子（株）製）等を例示することができる。

ポリ乳酸としては、例えば、ECOPLA（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）等が挙げられる。

【0012】

本発明において使用されるラクトン樹脂は、ラクトンモノマーの単独重合体、2種以上のラクトンモノマーからなるラクトン共重合体、ラクトンモノマーとラクトンモノマー以外のモノマーとの共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。

ラクトンモノマーとしては、 ϵ -カプロラクトン；4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン； β -プロピオラクトン； γ -ブチロラクトン； δ -バレロラクトン；エナントラクトン等が挙げられる。

ラクトンモノマーと共重合されるラクトンモノマー以外のモノマーとしては、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、及びこれらの環状ダイマー；前記脂肪族ポリエステルで例示される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

ポリカプロラクトンとしては、数平均分子量が10,000~1,000,000、好ましくは50,000~500,000、さらに好ましくは200,000以下のものである。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K6726の規定による相対粘度1.15~2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50以上のものである。

ポリカプロラクトンとしては、例えばブラクセルH（ダイセル化学工業（株）製）等の市販品が利用できる。

【0013】

本発明において使用される生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独でまたは二種以上混合して使用できる。

また、上記の生分解性セルロースエステルを前記ラクトンで変性したラクトン変性セルロースエステル、特にカプロラクトン変性セルロースエステルも使用する。

ることができる。

これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロース、及びそのカプロラクトン変性物が好ましい。

生分解性セルロースエステルとしては、数平均分子量が 1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 3 0, 0 0 0 ~ 6 0 0, 0 0 0、さらに好ましくは 5 0, 0 0 0 ~ 4 0 0, 0 0 0 のものである。

【 0 0 1 4 】

本発明において使用されるポリペプチドとしては、ポリアミノ酸およびポリアミドエステル等が例示できる。

【 0 0 1 5 】

ポリビニルアルコールとしては、ケン化度には特に制限はなく、市販のものが使用可能である。

ポリビニルアルコールとしては、数平均分子量が 5 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1 0 0, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0 のものである。

【 0 0 1 6 】

本発明においては、一つの生分解性樹脂層内において、脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコールを混合使用することもできる。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸の脂肪族ポリエステル樹脂の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂の重量比率 0 / 1 0 0 ~ 8 0 / 2 0、好ましくは 0 / 1 0 0 ~ 5 0 / 5 0 の範囲で配合される。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂配合重量比率は、0 / 1 0 0 ~ 6 0 / 4 0、好ましくは 0 / 1 0 0 ~ 5 0 / 5 0 の範囲である。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重量比率が 2 0 / 8 0 ~ 8 0 / 2 0 であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重量比率が 2 0 / 8 0 ~ 8 0

／20であるように配合する。

脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が上記範囲未満では、積層フィルムに加工した場合には耐熱性が不十分になる場合がある。

【0017】

本発明においては、生分解性樹脂層には、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、毛、絹、カラギーナン、キチン・キトサン質、椰子殻粉末、クルミ殻粉末等の植物物質微粉末又はこれらの混合物を添加することができる。

【0018】

前記澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。

生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。

上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

上記澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、上記添加目的を効果的に達成するためには、生分解性樹脂100重量部に対して、10～80重量部が好ましいが、25～50重量部の範囲が特に好ましい。

【0019】

本発明においては、生分解性樹脂に樹脂添加剤を配合することができる。樹脂添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、滑剤（液状滑剤を含む）、ブロッキング防止剤（微粉末シリカ等）、核剤、光分解剤、生分解促進剤、自動酸化剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、耐水化剤、抗菌剤、防臭剤、脱臭剤、除草剤、炭酸カルシウム等の充填材、増量剤、着色剤、架橋剤、又はこれらの混合物が挙げられる。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、農業用フィルムとして機能する所望の期間経過の頃に該フィルムに脆性を付与し、鋤込み易くする上で好ましい方法である。

【0020】

可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。具体的には、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOA）、アジピン酸ジイソデシル（DIDA）等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOZ）等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。

これら可塑剤の添加量としては、生分解性樹脂 100 重量部に対して、3～30 重量部、特に、5～15 重量部の範囲が好ましい。

3 重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また 30 重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下を招く場合がある。

【0021】

本発明で用いる熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシ

カルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

添加量としては、生分解性樹脂 100 重量部に対して、0.5～10 重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

【0022】

滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤として一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコーンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

さらに具体的に挙げると、脂肪酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、高純度パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、精製ステアリン酸アミド、高純度ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、高純度ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の飽和脂肪酸モノアミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；オレイン酸アミド、精製オレイン酸アミド、精製エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等の不飽和脂肪酸モノアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジ

オレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸ビスアミド類；N - ステアリルステアリン酸アミド、N - オレイルオレイン酸アミド、N - ステアリルオレイン酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミド、N - オレイルパルミチン酸アミド等の置換アミド類；メチロールステアリン酸アミド類；メチロールベヘン酸アミド等のメチロールアミド類；N, N - ジステアリルイソフタル酸アミド、メタキシリレンビスステアリン酸アミド等の芳香族ビスアミド類等の脂肪酸アミド類が挙げられる。これらは常温で固体の滑剤である。

滑剤を選択する場合には、ラクトン樹脂やその他の生分解性樹脂の融点に応じて、その融点以下の滑剤を選択する必要がある。例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

配合量は、生分解性樹脂100重量部に対し、滑剤を0.05～5重量部、好ましくは、0.1～3重量部を添加する。0.05重量部未満であると効果が充分でなく、5重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。

環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つFDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドが好ましい。

また、市販品としては、リケスターEW-100（理研ビタミン社製）やヘキストワックスOP（ヘキスト社製）等も使用できる。

【0023】

一方、ウェットティング剤としての液状滑剤は融点が70℃以下が好ましく、常温で液状のものがより好ましく使用される。例えば流動パラフィン、パラフィンワックス、ステアリルアルコール、ステアリン酸等の他、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などを挙げるができる。

なお、上記液状滑剤中最も好ましい流動パラフィンは経口急性毒性（ラット）LD50が5g/kgであるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、フィルムの使用後に廃棄された場合の環境汚染防止の点で

非常に好都合の材料である。

若し固体滑剤を使用する場合は、樹脂組成物を含む全体の系が、該固体滑剤の融点以上である必要があり、該融点以下の低温では使用困難であるが、液状滑剤を選択するとその必要が無く、室温において液体である流動パラフィンはこの点で好ましい滑剤である。

【0024】

上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレンー酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0025】

上記生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2～6程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤は1種又は2種以上併用できる。

【0026】

充填剤としては、微粉末シリカ、タルク、紙等の天然素材より製造した微粉末粒子、等が挙げられる。

微粉末シリカとしては、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焰中での高温加水分解により製造されたシリカ等が充当される。

微粉末粒子は、特に粒径が50nm以下のものが好ましい。

タルク、炭酸カルシウム等の充填剤は、生分解性樹脂100重量部と充填剤1

0～50重量部の比率で混合される。

【0027】

微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焔中での高温加水分解により製造されたシリカでもよいが、粒径が50nm以下のものがよく、本発明では生分解性樹中に加熱混練され、この時、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、製品の積層フィルムのブロッキング防止効果を発揮する。

微粉末シリカの添加量は、生分解性樹脂100重量部に対して0.1～3重量部の範囲で添加される。

生分解性樹脂は、通常ペレットもしくはビーズ状で供給される。嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合する時、どうしてもペレットもしくはビーズの表面をウェットにしなければならない。ウェットイング剤としての流動パラフィンの添加量は、生分解性樹脂100重量部に対して、0.1～3重量部、望ましくは0.2～0.7重量部の範囲で添加される。3重量部を超えるとタンブラーの内面がべたついて安定な製造が困難となり、0.1重量部未満では効果が少ない。

【0028】

本発明に用いられる生分解性樹脂のメルトフローインデックス(MI)は、190℃における荷重2,160gで測定して、0.5～100g/10min、好ましくは1～20g/10min、特に好ましくは1～5g/10minである。

【0029】

生分解性積層フィルム及び農業用フィルムにおいては、フィルムはシートも含む。

生分解性樹脂層(1)、(2)又は(3)の厚さは、目的に応じて選択され、特に制限はないが、例えば1μm～3mm、好ましくは10μm～1mm、特に好ましくは15μm～0.5mmである。

【0030】

本発明の生分解性積層フィルムを得るには、生分解性樹脂層(1)、生分解性

樹脂層（２）、又は生分解性樹脂層（３）に対応する各々の生分解性樹脂又は生分解性樹脂組成物を各々フィルムにした後、それらを熱融着又は接着剤により積層してもよいが、好ましくは共押出機に供給して、積層フィルムに成形する。

共押出成形方法としては、従来の二色又は三色共押出方法等が使用できる。

【００３１】

本発明の生分解性積層フィルムは、一軸又は二軸延伸されていてもよい。延伸倍率は、１～１０倍、好ましくは１～５倍、さらに好ましくは１～２倍である。

【００３２】

本発明の生分解性積層フィルムにおいては、生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）、又は生分解性樹脂層（３）がそれぞれ結晶性樹脂からなることが好ましく、特にそれら層間の樹脂の結晶化度や結晶化速度に差があるものが好ましい。結晶化度又は結晶化速度に差があると、各層の分子配向が乱れやすい。

【００３３】

本発明の生分解性積層フィルムは、フィルムの引裂強度が、同じ厚みで比較して、生分解性樹脂層（１）、生分解性樹脂層（２）、及び生分解性樹脂層（３）の各単層フィルムのいずれよりも高いことが特徴の一つである。

【００３４】

本発明の生分解性積層フィルムは、そのまま、又はヒートシールにより幅方向に接続して幅広のフィルムとなし、農業用マルチフィルム又は農業用マルチシート（以下、農業用フィルムと称する。）として使用できる。農業用フィルムは、地温の激変制御、雑草の繁茂抑制、養分の徐放等の作用により、作物の収穫量向上を目的として使用されるものである。また、特に米とか果実等の農作物の収穫技術の向上のためのハウス栽培用屋根シート、土壌敷設用マルチシート、苗代被覆用カバーに使用される。

農業用フィルムには、黒色、銀色、白色等の着色を施したり、表面にアクリル系の樹脂をコーティングして透明性、耐光性、耐傷性、耐ブロッキング性を有するようにしてもよい。

本発明の、農業用フィルムは必要な期間使用後はフィルムの強度が低下し、土壌の中に鋤込み易くなり、しかも土壌中では微生物により完全分解するので、回

収処理が不要である。

本発明の農業用シートは、生分解性と成形性、機械物性、特に引き裂き性、シートシール性が優れている。

本発明の生分解性積層フィルムは、生分解性が良いので、自然環境下に放置されると 1 年以内に形状を留めなくなる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

メルトインデックスは 190℃における 2, 160 g 加重の時の値である。

【0036】

[実施例 1]

予め、60℃、3 時間、乾燥したポリカプロラクトンとしてプラクセル H 7（商品名、ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量 70, 000）と脂肪族ポリエステル樹脂としてポリ 1, 4 - ブタンジオール - コハク酸エステル（ビオノーレ 1003（昭和高分子（株）製））を 2 軸スクリュウタイプのベント式 3 色押出機（40 mm 径）に供給し、ダイス出口温度 200℃、引取速度 20 m/min で、中心層が厚さ 200 μm のポリカプロラクトンであり、両外層がそれぞれ厚さ 200 μm の脂肪族ポリエステル樹脂である 3 層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した 600 μm のフィルムよりも、引裂強度が向上した。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60 日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、下記方法により生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では 28 日間で約 75% が分解した。

生分解性試験方法：上記で得られた積層フィルムを粉碎し、都市下水汚泥環境下にて、J I S K 6 9 5 0 に準じた 28 日間の生分解性試験に供した。

【0037】

[実施例2]

コハク酸 (MW=118) 35kg と 1, 4-ブタンジオール (MW=90) 29kg と テトライソプロピルチタネート 0.02kg を 攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えた反応器に入れ、窒素雰囲気常圧下、200℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5mmHg以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート (MW=168) を 0.8kg 添加して、分子量を大きくしたポリエステル樹脂 (A) を合成した。ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約180,000であった。

上記で得られた脂肪族ポリエステル樹脂を使用した以外は、実施例1と同様にして中心層がポリカプロラクトンであり、両外層が脂肪族ポリエステル樹脂の3層積層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した600 μ mのフィルムよりも、引裂強度が向上した。

このフィルムを、ヒートシールにより繋げて、トンネルハウス用農業用フィルムに加工した。この農業用フィルムは、ヒートシール強度が十分であり、また光線透過率が高く、露地物野菜栽培用に適していた。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では28日間で約40%が分解した。

【0038】

[実施例3]

数平均分子量100,000のポリ乳酸を脂肪族ポリエステル樹脂として使用した以外は、実施例1と同様にして中心層がポリカプロラクトンであり、両外層が脂肪族ポリエステル樹脂の3層積層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した 6 0 0 μ m のフィルムよりも、引裂強度が向上した。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、6 0 日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では 2 8 日間で約 7 5 % が分解した。

【0 0 3 9】

[実施例 4]

両外層用の樹脂として、ブラクセル H 7 : ビオノーレ 1 0 0 3 を重量比で 3 0 : 7 0 で混合した生分解性樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、中心層がポリカプロラクトンであり、両外層が脂肪族ポリエステル樹脂とラクトン樹脂の混合物である 3 層積層フィルムを得た。

生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、6 0 日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では 2 8 日間で約 8 0 % が分解した。

【0 0 4 0】

[実施例 5]

ポリカプロラクトンを中心層にして、ビオノーレ 1 0 0 3 を一方の側の外層に、数平均分子量 1 0 0 , 0 0 0 のポリ乳酸を他の側の外層に使用した以外は、実施例 1 と同様にして 3 層積層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した 6 0 0 μ m のフィルムよりも、引裂強度が向上した。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、6 0 日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では 2 8 日間で約 7 0 % が分解した。

【0 0 4 1】

【発明の効果】

本発明によれば、生分解性に優れ、フィルム自体の成形性が良好で、層間の接着強度（積層性）が良く、得られた積層フィルムの引裂強度が向上した、生分解性積層フィルム及びそれを使用した農業用生分解性フィルムが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性に優れ、フィルム自体の成形性が良好で、層間の接着強度（積層性）が良く、得られた積層フィルムの引裂強度が向上した、生分解性積層フィルム及びそれを使用した農業用生分解性フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリカプロラクトン樹脂層の両側にポリブチレンサクシネート樹脂層からなる積層フィルムを共押出により製造する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

